

проводили в три стадии. Стереорегулирующий донор вводили на первой стадии. После синтеза катализатор многократно промывали гептаном. Синтез замещённых катализаторов проводили по аналогичной методике за исключением того, что вместо этоксида магния использовали уже приготовленный катализатор с бутилацетатом. Были исследованы состав и каталитические свойства катализаторов, а также свойства полимеров.

В результате катализаторы с одним и тем же внутренним донором, но приготовленные разными методами, отличались по составу (содержание титана, ID) и активности в полимеризации пропилена, но имели близкие свойства полипропилена (см. рис. 1).

Таким образом, внутренний донор ID влияет на свойства полимера одинаковым образом как при вводе стереорегулирующего донора на сформированные кристаллиты $MgCl_2$ (с бутилацетатом), так и при вводе ID в процессе формирования кристаллитов хлорида магния. Следовательно, влияние ID на свойства ПП не связано с влиянием донора на образование разных граней кристаллитов $MgCl_2$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0009).

Список литературы

1. Andoni A. et al. // *Journal of Catalysis*, 2008. – V.257. – P.81–86.

СИНТЕЗ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА: ЗАМЕЩЕНИЕ НЕСТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩИХ ДОНОРОВ НА ДИБУТИЛФТАЛАТ

Д.К. Маслов, Г.Д. Букатов

Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник Г.Д. Букатов

Институт катализа СО РАН имени Г.К. Борескова

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, maslovdk@catalysis.ru

Известно, что высокая стереоспецифичность титанмагневых катализаторов полимеризации пропилена (ТМК-ПП) обеспечивается введением в их состав электронодонорных соединений (стереорегулирующие доноры). При синтезе ТМК-ПП они участвуют в двух разных процессах: 1) в формировании кристаллитов $MgCl_2$ в процессе взаимодействия соединений магния с $TiCl_4$; 2) в адсорбции наряду с $TiCl_4$ на боковых гранях кристаллитов $MgCl_2$. В первом случае донор может влиять на размер кристаллитов $MgCl_2$ и, соответственно, на активность катализатора. Во втором случае донор влияет на свойства активных центров и полимера, в частности, стереорегулярность, молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение.

Цель настоящей работы – исследовать возможность раздельного проведения двух указанных процессов при синтезе ТМК-ПП используя разные доноры. Для этого был применен следующий оригинальный подход: на первом этапе процесс формирования $MgCl_2$ проводили

в присутствии разных нестереорегулирующих доноров Д, а на втором этапе в полученных катализаторах проводили замещение Д на дибутилфталат (ДБФ) как стереорегулирующий донор. Следующие доноры Д были использованы: дипропилкетон (ДПК), бутилфенилкетон (БФК), тетрагидрофуран (ТГФ), эпихлоргидрин (ЭХГ), 1,1-диметоксигексан (ДМГ), 1,1-диметоксициклогексан (ДМЦГ).

Катализаторы на первом этапе получали взаимодействием магнийсодержащего носителя $Mg(OEt)_{1,3}Cl_{0,7}$ с $TiCl_4$ в растворителе хлорбензоле (ХБ) при $110^\circ C$ в три стадии с вводом Д ($D/Mg=0,3$ мол.) в начале первой стадии. Катализатор, полученный без Д, имеет высокое содержание титана (8,5 %) и этокси-групп (4,2 %) в виде $TiCl_3(OEt)$ как промежуточного продукта. Катализаторы, полученные в присутствии Д (кроме ЭХГ), содержат меньше титана (4–5 %) и этокси-групп (0,2–1,5 %). Это указывает на участие Д в процессе удаления $TiCl_3(OEt)$ и формирования $MgCl_2$. ЭХГ из-за высокого содержания

ОEt-групп и Ti в катализаторе показывает слабое влияние на этот процесс. Низкое содержание ТГФ, ЭХГ и ДМЦГ в катализаторах (0–0,8 %) по сравнению с кетонами (7,1–8,6 %) может указывать на их слабую адсорбцию или превращение в условиях титанирования в промежуточные продукты. Активность катализаторов в полимеризации пропилена (70 °С, 6 атм пропилен, гептан, 1 ч) максимальна в случае кетонов (~10 кг ПП/гкат·час) и минимальна в случае ЭХГ и ДМЦГ (~4 кг ПП/гкат·час). Доля атактического ПП (АПП, растворимая в полимеризационном гептане фракция ПП), как и ожидалось для нестереорегулирующих Д, является высокой (8–14 %). Изотактичность ПП (нерастворимая в ксилоле фракция ПП) составляет 82–88 %.

Катализаторы на втором этапе получали по аналогичной методике, но в реактор вместо магнийсодержащего носителя загружали катализаторы, полученные на первом этапе, а вместо доноров Д вводили стереорегулирующий донор ДБФ. При этом специально применяли низкое мольное отношение ДБФ/Mg=0,05, которое недостаточно для синтеза стандартного ТМК-ПП с ДБФ (ДБФ/Mg=0,2). Это позволяет лучше видеть эффект влияния Д. Во всех ТМК, полученных замещением Д, наблюдается близкое к ти-

пичному содержанию Ti (2,8–3,4 %) и ОEt-групп (0,1–0,9 %). Содержание ДБФ составляет 5–9 %, что несколько ниже, чем для стандартного ТМК-ПП (9,5 %). Содержание Д в случае БФК снижается с 8,6 до 0,4 %, указывая на высокую эффективность замещения Д фталатом. Полученные катализаторы имеют сравнительно высокую активность и высокую стереоспецифичность (доля АПП равна 0,6–0,9 %, в основном). Активность и стереоспецифичность ТМК, полученных с использованием кетонов, близки к значениям стандартного ТМК-ПП с ДБФ. Изотактичность ПП составляет 95–96 %.

Таким образом, показана возможность синтеза ТМК-ПП в два этапа, когда на первом этапе процесс формирования кристаллитов $MgCl_2$ проводится с нестереорегулирующим донором Д подобно сложным эфирам, на втором этапе стереорегулирующий донор вводится путем замещения Д на сформированных кристаллитах $MgCl_2$. При этом высокая стереоспецифичность таких катализаторов достигается при значительно меньшем (в 4 раза) количестве стереорегулирующего донора ДБФ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0009).

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИКОЛИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Р.С. Мотерн, А.Е. Лукьянов

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rsm9@tpu.ru*

Биоразлагаемые полимеры, в отличие от большинства пластиков, могут разлагаться в условиях окружающей среды под воздействием микроорганизмов. Поэтому такие полимеры широко используют для изготовления экологической тары и упаковки, что оказывает положительное влияние на экосистему [1, 2].

Еще более перспективным является использование биоразлагаемых полимеров для изготовления различных медицинских изделий, которые не отторгаются организмом человека, постепенно резорбируются и заменяются на естественную ткань или кость, также являются основой для роста стволовых клеток или фибропластов, существенно снижают послеоперационные осложнения [3]. Кроме того, эти полимеры и со-

полимеры используются при изготовлении лекарств пролонгированного действия [4].

Одним из таких полимеров является полигликолид, который представляет собой биоразлагаемый и биорезорбируемый термопластичный полимер. Он может быть синтезирован прямой поликонденсацией из гликолевой кислоты или же полимеризацией гликолида с раскрытием кольца [3].

Целью работы является изучение влияния различных катализаторов на выход и чистоту гликолида, получаемого из водного раствора гликолевой кислоты (ГК).

Синтез гликолида осуществляли в нескольких стадиях. В первой стадии была проведена поликонденсация гликолевой кислоты до олигоме-